

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07C 2/54

C07C 2/62

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98101617.0

[43]公开日 1999年10月27日

[11]公开号 CN 1232814A

[22]申请日 98.4.22 [21]申请号 98101617.0

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

[72]发明人 何奕工 李 奋 闵恩泽

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 王凤桐

权利要求书2页 说明书23页 附图页数2页

[54]发明名称 异构烷烃与烯烃的烷基化方法

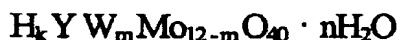
[57]摘要

异构烷烃与烯烃的烷基化方法包括将异构烷烃和烯烃与催化剂接触,所述催化剂为负载型化学表达式为 $H_k Y W_m Mo_{12-m} O_{40} \cdot nH_2O$ 的杂多酸催化剂。其中, k 为 3 或 4, Y 选自磷、硅、锗或砷原子; m 是 0~12 的正整数; n 取大于 0 至 10 的任意数; 接触反应的温度为异构烷烃的临界温度至 300℃, 接触反应的压力不低于异构烷烃的临界压力。该方法具有烯烃转化率和烷基化油收率高的优点,同时可保持催化剂的活性稳定性。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种异构烷烃与烯烃的烷基化方法包括将含异构烷烃的反应原料和含烯烃的反应原料与一种催化剂接触反应，其特征在于该催化剂由30~99重%的多孔载体材料和1~70重%的杂多酸组成，所述杂多酸具有如下化学表达式：



其中，H代表氢原子；k代表氢原子的个数，取整数3或4；Y选自磷原子、硅原子、锗原子或砷原子；W代表钨原子；m代表钨原子的个数，是0~12的正整数；Mo代表钼原子，12-m代表钼原子的个数；O代表氧原子；n代表结晶水的个数，n取大于0至10的任意数；所述含异构烷烃的反应原料和含烯烃的反应原料与催化剂接触反应的温度为反应原料中异构烷烃的临界温度至300℃，接触反应的压力不低于反应原料中异构烷烃的临界压力；所述异构烷烃选自C4~C7异构烷烃中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述方法，其特征在于所述杂多酸化学表达式中n为0.5~6的任意数。

3. 根据权利要求1所述方法，其特征在于所述催化剂的组成为45~95重%多孔载体材料，5~55重%杂多酸。

4. 根据权利要求1或3所述方法，其特征在于所述多孔载体材料选自活性炭、氧化硅、氧化铝、沸石、炭纤维和粘土中的一种或几种。

5. 根据权利要求4所述方法，其特征在于所述多孔载体材料选自活性炭、氧化硅、氧化铝、沸石中的一种或几种。

6. 根据权利要求5所述方法，其特征在于所述多孔载体材料选自活性炭、氧化硅或氧化铝。

7. 根据权利要求1或3所述方法，其特征在于所述催化剂的比表面大于100米²/克。

8. 根据权利要求1所述方法，其特征在于所述杂多酸化学表达式中的Y选自磷原子或硅原子。

9. 根据权利要求1所述方法，其特征在于所述异构烷烃指C₄~C₆异构烷烃中的一种或几种；所述烯烃指C₃~C₆的单烯。

10. 根据权利要求9所述方法，其特征在于所述异构烷烃指异丁烷、烯烃选自丙烯、丁烯或其混合物。

11. 根据权利要求1所述方法，其特征在于所述含异构烷烃的反应原料和含烯烃的反应原料与催化剂接触反应的温度为135~250℃，接触反应的压力为36~110大气压，异构烷烃与烯烃的摩尔比为2.0~100，反应原料的重量空速为0.1~20小时⁻¹。

12. 根据权利要求11所述方法，其特征在于所述反应温度为135~200℃，所述反应压力36~90大气压，异构烷烃与烯烃的摩尔比为10~90，反应原料的重量空速为0.5~8小时⁻¹。

说 明 书

异构烷烃与烯烃的烷基化方法

本发明是关于饱和烃与不饱和烃的加成方法，更具体地说是关于异构烷烃与烯烃的烷基化方法。

众所周知，在工业上以浓硫酸或氢氟酸为催化剂，将异构烷烃，特别是具有较低分子量的异构烷烃与烯烃，特别是具有较低分子量的烯烃进行烷基化反应可制备具有较高分子量的烷烃，特别是可制备具有较高辛烷值的汽油调和组分，但由于浓硫酸和氢氟酸具有对设备强烈的腐蚀性并存在严重的环境污染等问题，采用固体酸催化剂取代硫酸和氢氟酸成为一种必然趋势并已经成为该领域的一个重大研究课题。

近年来，用于上述烷基化反应的各种新型催化剂已有很多报导如US3, 549, 557、US 3, 644, 565、US 3, 647, 916、US 3, 917, 738、US 4, 384, 161公开的以分子筛为活性组元的分子筛催化剂；JP 01, 245, 853、US 3, 962, 133、US 4, 116, 880、GB 1, 432, 720、GB 1, 389, 237公开的 SO_4^{2-} 促进的超强酸催化剂；EP 0, 433, 954、US 3, 678, 120、US 3, 852, 371、WO 94/24075、US 3, 855, 342公开的液体超强酸或负载型Lewis酸催化剂等，上述分子筛催化剂和固体超强酸催化剂在通常的烷基化反应条件下失活速度很快，在几小时，甚至几十分钟烯烃转化率就从100%降低到很低的水平，且烷基化反应产物的组成也不理想，而液体超强酸或负载型Lewis酸催化剂存在卤化物流失的问题且并未解决对设备的腐蚀问题。

WO 94/03415公开了一种烷烃与烯烃的烷基化方法，该方法包括于烷基化条件下，在一种结晶微孔材料存在下，将一种含烯烃原料与一种含异构烷烃的原料接触，烷基化反应条件包括温度在所述原料主要组分的临界温度或临界温度以上，压力在所述原料主要组分的临界压力或临界压力以上。所述结晶微孔材料包括各种沸石和层状材料，所述沸石包括ZSM系列沸石、offretite沸石、MCM沸石、丝光沸石、REY沸石等，所述

层状材料包括层状硅酸盐、层状粘土等。如以MCM系列沸石为催化剂时，采用该方法可提高丁烯的转化率并提高了催化剂的活性稳定性，但采用该方法烯烃转化率仍然较低，丁烯转化率只有86.3~99.4重%。

CN 1, 125, 639A 公开了一种异丁烷与丁烯的烷基化方法，该方法包括将 PW_{12} 、 PMo_{12} 、 SiW_{12} 、 $PW_{12}M_{612-n}$ （ $n=1~11$ ）等杂多酸按10~70%溶解于低碳脂肪酸、酯、酮、醚、醇或脂肪酸和脂肪醇的混合液等溶剂中制成催化剂，催化异丁烷与丁烯的烷基化反应，反应在10~70℃进行，烷烯比为1.5~18。采用该方法虽避免了硫酸或氢氟酸作催化剂时对设备的强腐蚀，但反应在液相中进行，带来了反应产物与所述溶剂分离的问题，同时用该方法进行异丁烷与丁烯的烷基化时烯烃转化率和烷基化油收率较低。如根据其实例1~9的记载，在间歇式反应器中进行烷基化反应，烷基化油收率只有0.693~1.736（以烯烃重量计）。

CN 1, 125, 640A 公开了一种异丁烷与丁烯的烷基化方法，该方法采用磷钨、磷钼、硅钨、硅钼杂多酸的碱金属或铵盐为催化剂，碱金属和铵离子的变动范围（克分子）为磷系列0.5~3.0，硅系列0.5~4.0，烷基化反应的温度为30℃，烷烯比为15:1。采用该方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应时，其烷基化油收率仍然较低，且不能保持催化剂的活性稳定性，例如根据其实例记载，在间歇式反应器中进行异丁烷与丁烯的烷基化反应，以烯烃重量计，烷基化油的收率最高只能达到1.854，且随反应次数的增加，催化剂活性迅速下降，如根据其实例1的记载，以 $C_{s25}H_{0.5}PW_{12}$ 为催化剂，在反应器中加入烯烃0.4378克和烷烯比为15的烷烃，于30℃反应2小时，得烷基化油0.8118克，烷基化油收率为1.854，分离出催化剂，于100℃烘干2小时后再次于同样条件下使用，烷基化油收率降为1.384。

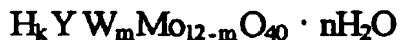
US5, 324, 881公开了一种异构烷烃与烯烃的烷基化方法，该方法包括在烷基化条件下，在一种负载型杂多酸催化剂的存在下，将异构烷烃

与烯烃进行反应，得到烷基化产物。所述杂多酸含有至少一种选自下组中的元素作为其中心元素：P、Si、B、Ge、As、Se、Ti、Zr、Mn、F、V、Ce、Th， 并含有至少一种选自下组中的元素作为其配位元素：Mo、W、V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Fe。该方法所用催化剂为一种负载型的杂多酸催化剂，按照其实例记载，所有杂多酸催化剂均在350℃以上处理，其烯烃转化率最高只有87重%， C_5^+ 烷基化油收率最高只有1.4克/克 $2C_4^-$ ，实验证明采用该方法，催化剂活性稳定性仍然不好。

本发明的目的是克服现有技术烯烃转化率和烷基化油收率较低及催化剂活性稳定性不好的缺点，提供一种既具有较高的烯烃转化率和烷基化油收率，又能保持较高的催化剂活性稳定性的异构烷烃与烯烃的烷基化方法。

本发明的发明人意外地发现，如果采用一种特殊的杂多酸作为催化剂，并选择合适的反应条件进行异构烷烃与烯烃的烷基化反应，不仅可以提高烯烃的转化率，而且可以同时大幅度提高烷基化反应运转周期。

本发明提供的异构烷烃与烯烃的烷基化方法包括将含异构烷烃的反应原料和含烯烃的反应原料与一种催化剂接触反应，所述催化剂由30~99重%的多孔载体材料和1~70重%的杂多酸组成，所述杂多酸具有如下化学表达式：



其中，H代表氢原子，k代表氢原子的个数，取整数3或4；Y选自磷原子、硅原子、锗原子或砷原子；W代表钨原子，m代表钨原子的个数，是0~12的正整数；Mo代表钼原子，12-m代表钼原子的个数，O代表氧原子；n代表结晶水的个数，n取大于0至10的任意数；所述含异构烷烃的反应原料和含烯烃的反应原料与催化剂接触反应的温度为反应原料中异构烷烃

的临界温度至300℃，接触反应的压力不低于反应原料中异构烷烃的临界压力，所述异构烷烃选自C₄~C₇异构烷烃中的一种或几种。

按照本发明提供的方法，所述杂多酸化学表达式中的n优选0.5~6之间的任意数。

按照本发明提供的方法，所述催化剂优选的组成为45~95重%多孔载体材料、5~55重%杂多酸。

按照本发明提供的方法，所述多孔载体材料可选自多孔无机载体材料、多孔有机载体材料或它们的复合物，所述多孔载体材料优选活性炭、氧化硅、氧化铝、天然或人工合成的硅铝酸盐沸石、分子筛、炭纤维和各种粘土中的一种或几种。所述沸石、分子筛可以是A型沸石、X型沸石、Y型沸石、丝光沸石、ZSM-系列沸石、Beta沸石、offretite沸石、Ω沸石、磷铝分子筛、钛硅分子筛中的一种或几种的混合物；所述粘土可以是高岭土、硅藻土等非层状粘土，也可以是蒙脱土、累托土等可膨胀的层状粘土。常用的多孔载体材料为活性炭、氧化硅、氧化铝或沸石中的一种或几种。虽然所述多孔载体材料的比表面较小如几十米²/克时异构烷烃与烯烃的烷基化反应也可进行，但在其它条件相同情况下催化剂比表面越大，其催化活性和活性稳定性越高，因而所述多孔载体材料的比表面最好大于100米²/克。

所述杂多酸化学表达式中的Y优选磷原子或硅原子。

所述含异构烷烃的反应原料可以是纯的异构烷烃，也可以含有其它不影响烷基化反应的其它组分，异构烷烃在反应原料中的浓度可在很大范围内变动。因本发明提供的方法所用催化剂为一种负载型杂多酸催化剂，所述杂多酸中含有大于0至10个结晶水，优选0.5~6个结晶水，即反应温度不能超过300℃，最好不超过250℃。否则，杂多酸将失去其结晶水，从而不能达到本发明的效果，因此，所述异构烷烃的临界温度应不超过300℃，最好不超过250℃。换句话说，所述异构烷烃应选自C₄~C₇异构烷

烃中的一种或几种，碳数再高的异构烷烃不在本发明所述异构烷烃范围之内。考虑到工业上的需要，该异构烷烃优选C₄~C₆异构烷烃中的一种或几种，如异丁烷、2-甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷等。其中更为优选异丁烷。C₄~C₆各种异构烷烃的临界温度和临界压力列于表1中（摘自CRC Handbook of Chemistry and Physics, R. C. Weast and D. R. Lide, 1990）。

异构烷烃	临界温度, °C	临界压力, 大气压
异丁烷	135	35.9
2-甲基丁烷	187.8	32.9
2-甲基戊烷	224.3	30.0
3-甲基戊烷	224.9	30.2
2, 3-二甲基丁烷	226.8	30.9

所述含烯烃的反应原料可以是纯烯烃，也可以含有其它不影响烷基化反应的组分，烯烃在反应原料中的浓度可在很大范围内变动。所述烯烃包括C₃以上的各种单烯，考虑到工业上的需要，该烯烃优选C₃~C₆单烯中的一种或几种，对所述烯烃中双键的位置没有要求，如丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、各种己烯等，其中更为优选丙烯、丁烯或其混合物。

按照本发明提供的方法，为保证催化剂中的杂多酸结晶水含量不大于10，最好不大于6，所述反应原料中水的含量应予以控制，水的含量应不高于200 ppm，优选不高于100 ppm。

按照本发明提供的方法，所述反应温度应不低于反应原料中异构烷烃的临界温度，但不高于300°C，优选不高于250°C，更为优选不高于200°C。所述反应压力不低于反应原料中异构烷烃的临界压力，当所述

烷烃为异丁烷，所述烯烃为丙烯、丁烯或其混合物时，所述反应压力优选36~110大气压，更为优选36~90大气压。

本发明提供的方法中异构烷烃与烯烃的摩尔比常用的范围为2.0~100，优选10~90；反应原料的重量空速(WHSV)常用范围为0.1~20小时⁻¹，优选0.5~8小时⁻¹。

本发明提供的异构烷烃与烯烃的烷基化方法可在各种反应器中进行，如固定床反应器、间歇釜式反应器、移动床反应器、液化床反应器或三相泥浆床反应器等。

本发明提供的方法中所述催化剂可以按照如下方法制备：

(1) 将预定量的载体粉末或成型后的载体颗粒在50~100℃和低真空下处理0.5~2小时，或在50~100℃常压下处理0.5~2小时，冷却至室温；

(2) 在保持真空条件下或在常压下，用预定量的杂多酸溶液浸渍载体0.5~2小时；

(3) 在真空条件下，于100~300℃，最好，100~250℃干燥4~10小时，或在常压下在惰性气氛下，于100~300℃，最好，100~250℃干燥4~10小时。所述惰性气氛指不与杂多酸或载体发生反应的气氛，如氮气。

其中，杂多酸中结晶水的量采用热重分析法测定，具体步骤如下：

称取催化剂约50毫克，放入热重分析仪的样品池中，在50毫升/分钟的氮气流中，从室温开始升温至制备催化剂时所用的干燥温度，并在此温度下恒温与制备催化剂时所用的时间相同的时间，记录下样品失重量W₁(重%)，再以10℃/分钟的升温速度加热样品至350℃，记录下样品的失重量W₂(重%)，根据下式计算出杂多酸分子中结晶水的个数：

$$n = M (W_2 - W_1) / N [1 - (W_2 - W_1)]$$

其中, M为无水杂多酸的分子量, N为水的分子量。所用热重分析仪可以是一般的热重分析仪。本发明实例中杂多酸结晶水的量采用Dupont2100热分析系统的951热重分析仪测定。

和现有用固体酸作催化剂的异构烷烃与烯烃的烷基化方法相比, 本发明提供的方法的烯烃转化率及烷基化油收率出乎意料地高, 催化剂活性稳定性出乎意料地好。例如, 按本发明提供的方法, 以含10~50重% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ 的 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O /$ 活性炭、含50重% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 0.8H_2O$ 的 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 0.8H_2O / Al_2O_3$ 、含50重% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 4.5H_2O$ 的 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 4.5H_2O / SiO_2$ 、含50重% $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ 的 $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 2H_2O /$ 活性炭或含50重% $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$ 的 $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O /$ 活性炭为催化剂, 在反应温度136~198℃、反应压力50~85大气压、烷烯摩尔比20.7~82.4、反应原料重量空速1~6.32的条件下, 将异丁烷和丁烯与该催化剂接触, 丁烯($C_4^=$)的转化率均可高达100重%, 反应分别运行56~104小时丁烯转化率未见下降, C_5^+ 以上烷烃收率达1.94~2.02(克/克已转化的丁烯), 接近于2.03(克/克已转化丁烯)的理论值, 丁烯的转化率及 C_5^+ 以上烷基化油收率明显高于WO 94 / 03415、USS, 324, 8812和CN 1125640A及CN 1125639A公开的方法; 而在异丁烷的临界温度和压力以下(120℃, 25大气压)烷烯比42.8、反应原料重量空速2.31, 以含50重% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ 的 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O /$ 活性炭为催化剂, 进行丁烯与异丁烷的烷基化反应时, 运转24小时后, 丁烯转化率和烷烃收率快速下降、催化剂快速失活(如表4所示)。又例如, 采用本发明提供的方法, 以含50重% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ 的 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O /$ 活性炭为催化剂, 在反应温度136℃、反应压力40大气压的条件下和烷烯比20.0、反应原料重量空速2.50的条件下, 将异丁烷和丁烯与该催化剂接触, 丁烯($C_4^=$)的转化率可达100重%, 反应运行1150小时(约48天), 丁烯转化率仍然保持100重%, C_5^+ 烷基化油收率仍接近2克/克已转化的丁烯。二者均未见下降(如图1和2)

所示). 而采用含50重% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ 的 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ / 活性炭 和含50重% $H_3PW_{12}O_{40}$ 的 $H_3PW_{12}O_{40}$ / 活性炭 为催化剂, 在同样的反应条件下, 丁烯(C_4^+) 的转化率随反应时间的延长快速下降(如表5所示)

本发明由于采用了无污染的负载型杂多酸为催化剂, 不会对环境造成任何污染, 也避免了硫酸和氢氟酸作催化剂时对设备的强烈腐蚀, 这是目前工业上采用的硫酸法和氢氟酸法无法比拟的. 本发明提供的方法与现有固体酸作催化剂的烷基化工艺相比, 因其烯烃转化率和烷烃收率高, 而且能保持催化剂的活性稳定性, 可长期运转, 因而, 具有更加广阔的工业应用前景.

图1是采用本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯进行烷基化反应时丁烯转化率随时间的变化图.

图2是采用本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯进行烷基化反应时 C_5^+ 烷基化油收率随时间的变化图.

下面的实施例将对本发明做进一步说明, 但并不因此而限制本发明.

实例中烷基化反应所用异构烷烃和烯烃原料的组成列于表2中.

表2

含异丁烷的反应原料		含丁烯的反应原料	
组分	含量	组分	含量
丙烷, 重%	1.82	正、异构丁烯, 重%	2.92
异丁烷, 重%	94.85	正丁烷, 重%	11.62
正丁烷, 重%	2.21	顺式2-丁烯, 重%	57.70
丁烯, 重%	1.12	反式2-丁烯, 重%	27.76
水, ppm	34	水, ppm	8

实例 1

按照本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

称取14.2克十二钨磷酸 ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 21H_2O$, 分析纯, 北京新华化学试剂厂出品) 溶于40毫升去离子水中, 配成 $H_3PW_{12}O_{40}$ 水溶液。将12.5克20~40目的活性炭载体(北京光华木材厂出品)放入抽滤瓶中, 在0.095兆帕真空度和75℃温度下处理1小时, 降温至室温, 在保持真空条件下加入配好的 $H_3PW_{12}O_{40}$ 水溶液, 浸渍1小时, 在160℃真空干燥6小时, 得到含50重% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ 和50重% 活性炭载体的负载型杂多酸催化剂, 记为50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ /活性炭, 催化剂的比表面为409米²/克。催化剂的比表面采用低温氮吸附BET法测定。

称取10.0克催化剂50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ /活性炭, 装入25毫升固定床反应器中, 通入氮气流。升温、升压到所需温度和压力, 用两台精密计量泵(美国Eldex Lab., Inc. 公司出品)分别按预定量泵入含异丁烷和丁烯的反应原料并同时关闭氮气流, 用SP-3420气相色谱仪定时分析反应尾气, 并定时取出液体产物用HP-5890气相色谱仪分析其组成, 反应原料的组成见表2, 反应条件及反应结果列于表3中。

对比例 1

以浓硫酸为催化剂进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

称取73.3克95重% 硫酸(分析纯, 北京李遂化工厂出品)加入高压釜式反应器中, 在反应温度10℃, 反应压力0.7 MPa和强烈搅拌下加入18.0克含异丁烷的反应原料和3.48克含丁烯的反应原料, 反应2小时, 用SP-3420气相色谱仪分析反应釜中的气相组成, 用HP-5890气相色谱仪分析液相组成, 反应原料的组成列于表2中, 反应条件和反应结果列于表3中。

对比例2

本对比例说明本发明提供的方法优于现有技术

在异构烷烃临界温度和压力以下的反应条件进行异丁烷与丁烯的烷基化反应，催化剂及其用量、反应原料、反应装置及分析方法同实例1，只是反应条件为反应温度120℃、反应压力25.0大气压、烷烯摩尔比42.8、重量空速2.31小时⁻¹，反应条件及反应结果列于表4中。

表3

催化剂	50% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ · 2H ₂ O / 活性炭							95% 硫酸
反应温度, ℃	136.0							10.0
反应压力, 大气压	50.0							7.0
烷烯摩尔比	42.8							6.0
重量空速, 小时 ⁻¹	2.31							-
反应时间, 小时	6	12	24	48	72	82	104	2
C ₄ ⁼ 转化率, 重%	100	100	100	100	100	100	100	100
C ₅ ⁺ 收率	2.01	2.02	2.00	1.98	1.99	2.02	2.00	2.00
克/克已转化的C ₄ ⁼								
C ₅ ⁺ 产品分布, 重%								
C ₅	0.91		1.67	1.40		1.32	1.04	0.20
C ₆	1.23		1.58	1.85		1.23	1.46	1.10
C ₇	3.64		2.99	2.12		3.45	2.74	2.80
C ₈	69.58		68.71	67.64		67.01	66.81	73.80
C ₉ ⁺	24.66		25.05	26.99		26.99	27.95	21.40
C ₈ ⁼	0.00		0.00	0.00		0.00	0.00	0.00

表4

催化剂	50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ / 活性炭					
反应温度, $^{\circ}C$	120.0					
反应压力, 大气压	25.0					
烷烯摩尔比	42.8					
重量空速, 小时 $^{-1}$	2.31					
反应时间, 小时	6	12	24	32	48	56
$C_4^=$ 转化率, 重%	100	100	100	85.9	74.6	70.8
C_5^+ 收率 克/克已转化的 $C_4^=$	2.01	2.02	1.99	1.68	1.51	1.48
C_5^+ 产品分布, 重%						
C_5	1.32	1.04	0.98	0.56	0.41	1.32
C_6	1.67	1.75	1.61	1.24	1.09	1.11
C_7	3.42	2.11	2.31	1.89	1.46	1.52
C_8	67.40	65.90	65.20	56.61	50.54	46.30
C_9^+	26.20	29.20	29.90	32.40	35.90	37.75
$C_8^=$	0.00	0.00	0.00	7.30	10.60	12.00

对比例3

本对比例说明 催化剂中杂多酸所含结晶水数不在本发明所述范围内的情况。

按实例1的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应. 不同的只是所用催化剂为含50重% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ 和50重% 活性炭的催化剂, 记为50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ / 活性炭. 该催化剂的制备方法同实例1所用50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ / 活性炭催化剂的制备方法, 只是最后的干燥温度为60 $^{\circ}C$ 干燥时间为1小时. 异丁烷与丁烯的烷基化反应结果列于表5中.

对比例4

本对比例说明催化剂中杂多酸所含结晶水数不在本发明所述范围内的情况。

按实例1的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。不同的只是所用催化剂为含50重% $H_3PW_{12}O_{40}$ 和50重% 活性炭的催化剂，记为50% $H_3PW_{12}O_{40}$ / 活性炭。该催化剂的制备方法同实例1所用50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ / 活性炭催化剂的制备方法，只是最后的干燥温度为350°C，干燥时间为1小时。异丁烷与丁烯的烷基化反应结果列于表5中。

表5

催化剂	50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ / 活性炭				50% $H_3PW_{12}O_{40}$ / 活性炭			
反应温度, °C	136.0				136.0			
反应压力, 大气压	50.0				50.0			
烷烯摩尔比	42.8				42.8			
重量空速, 小时 ⁻¹	2.31				2.31			
反应时间, 小时	2	8	19	28	2	8	18	30
$C_4^=$ 转化率, 重%	100	89.8	79.5	68.4	100	87.4	78.2	64.4
C_5^+ 收率 克/克已转化的 $C_4^=$	1.85	1.72	1.64	1.51	1.82	1.70	1.60	1.52
C_5^+ 产品分布, 重%								
C_5	1.52	1.31	1.02	0.89	1.49	1.24	1.11	0.92
C_6	1.72	1.64	1.50	1.30	1.81	1.63	1.47	1.28
C_7	3.24	3.01	2.94	2.61	3.67	3.44	3.00	2.54
C_8	65.40	64.51	60.16	54.66	64.70	63.11	59.49	53.60
C_9^+	18.72	19.12	19.15	22.00	19.13	19.38	19.99	22.42
$C_8^=$	9.40	10.41	15.23	18.60	9.2	11.20	14.94	19.24

表3~5的结果表明，采用本发明提供的方法，丁烯转化率可达100重%，且反应运行100小时以上丁烯转化率未见下降，而在低于异丁烷临界温度和压力的条件下，使用本发明所用的催化剂进行同样的反应，运行24小时后丁烯转化率快速下降，催化剂快速失活。表3~5的结果还表明，所用的杂多酸催化剂不在本发明所限范围之内时，即杂多酸中所含结晶水为0或大于10时，即使在本发明所述的超临界条件下进行异丁烷和丁烯的烷基化反应，也不能达到本发明的效果，随反应时间的延长，丁烯转化率快速下降，催化剂快速失活。这说明本发明提供的方法优于现有技术。

实例2

按本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

反应装置、反应原料、催化剂及其用量同实例1，只是反应条件不同，反应的起始温度和压力分别是136.0℃和50.0大气压，反应10小时后保持反应温度不变，提高反应压力至85.0大气压，继续反应至36小时，降低反应压力到50大气压，同时将反应温度提高到198℃，继续反应至58小时，然后降低反应温度至136℃。反应的其他条件和反应结果列于表6中。

表6

催化剂	50% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ · 2H ₂ O / 活性炭			
反应温度, ℃	136.0	136.0	198.0	136.0
反应压力, 大气压	50.0	85.0	50.0	50.0
烷烯摩尔比	42.5	42.5	42.5	42.5
重量空速, 小时 ⁻¹	2.30	2.30	2.30	2.30
反应时间, 小时	10	36	58	84
C ₄ ⁻ 转化率, 重%	100	100	100	100
C ₅ ⁺ 收率	2.02	2.01	2.02	2.00
克/克已转化的C ₄ ⁻				
C ₅ ⁺ 产品分布, 重%				
C ₅	1.15	2.10	1.67	1.21
C ₆	1.12	1.79	1.04	1.25
C ₇	3.24	3.54	2.79	2.84
C ₈	67.75	70.45	67.98	68.78
C ₉ ⁺	26.74	22.12	26.52	25.92
C ₈ ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00

实例3

按照本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

反应装置、反应原料、催化剂及其用量同实例1，只是反应条件不同，起始烷烯摩尔比为43.0，起始重量空速为2.30小时⁻¹，反应进行到24小时后，保持烷烯摩尔比不变，降低重量空速至1.00小时⁻¹，继续反应至36小时后，保持烷烯摩尔比不变，提高重量空速至6.32小时⁻¹，继续反应至48小时，降低烷烯摩尔比至20.7，同时降低重量空速到2.30小时⁻¹，继续反应至56小时，保持重量空速不变，提高烷烯摩尔比至82.4，继

续反应至72小时，降低烷烯摩尔比至43.0，其它条件和反应结果列于表7中。

表7

催化剂	50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ / 活性炭,					
反应温度, $^{\circ}C$	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0
反应压力, 大气压	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
烷烯摩尔比	43.0	43.0	43.0	20.7	82.4	43.0
重量空速, 小时 $^{-1}$	2.30	1.00	6.32	2.30	2.30	2.30
反应时间, 小时	24	36	48	56	72	92
$C_4^=$ 转化率, 重%	100	100	100	100	100	100
C_5^+ 收率 克/克已转化的 $C_4^=$	2.02	2.01	2.01	2.00	2.01	2.00
C_5^+ 产品分布, 重%						
C_5	1.09	1.01	1.12	1.24	0.98	1.20
C_6	1.07	0.84	2.32	2.72	0.89	1.10
C_7	3.14	2.52	3.75	3.84	2.47	3.21
C_8	69.58	73.96	66.41	68.59	73.46	70.81
C_9^+	25.12	21.67	26.40	23.61	22.20	23.68
$C_8^=$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

实例4~5

按照本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

分别称取十二钨磷酸(组成及规格同实例1)1.57克和3.55克, 分别加入40毫升去离子水配成 $H_3PW_{12}O_{40}$ 水溶液. 分别将12.5克20~40目的活性炭载体(规格同实例1)2份放入抽滤瓶中, 在0.095兆帕真空度和75℃温度下处理1.0小时, 降温至室温, 在保持真空条件下分别加入上述两种配好的 $H_3PW_{12}O_{40}$ 水溶液, 浸渍1.0小时, 在160℃真空干燥6小时, 得到含10重% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ 和90重% 活性炭载体及含20重% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ 和80重% 活性炭载体的催化剂, 分别记为10% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ /活性炭和20% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ /活性炭, 其比表面分别为674米²/克和592米²/克.

分别以10% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ /活性炭和20% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ /活性炭为催化剂, 按实例1所述方法进行异丁烷和丁烯的烷基化反应, 反应原料、反应装置和催化剂用量同实例1, 反应条件和反应结果列于表8中.

表8

催化剂	10% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ /活性炭	20% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ /活性炭
反应温度, ℃	136.0	136.0
反应压力, 大气压	50.0	50.0
烷烯摩尔比	43.8	43.81
重量空速, 小时 ⁻¹	2.30	2.30
反应时间, 小时	76	78
$C_4^=$ 转化率, 重%	100	100
C_5^+ 收率 克/克已转化的 $C_4^=$	2.01	2.00
C_5^+ 产品分布, 重%		
C_5	1.67	1.08
C_6	1.58	1.67
C_7	2.99	3.81
C_8	67.71	69.12
C_9^+	26.05	24.32
$C_8^=$	0.00	0.00

实例 6

按照本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

称取 14.2 克十二钨磷酸（组成及规格同实例 1），加入 50 毫升去离子水配成 $H_3PW_{12}O_{40}$ 水溶液。将 12.5 克（干基重） γ -氧化铝（比表面 241 米²/克，长岭炼油厂催化剂厂出品）放入抽滤瓶中，在 0.095 兆帕真空度和 75℃ 温度下处理 1.0 小时，降温至室温，在保持真空条件下用配好的 $H_3PW_{12}O_{40}$ 水溶液浸渍 1.5 小时，在 230℃ 真空干燥 6.0 小时，得到含 50 重% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 0.8H_2O$ 和 50 重% 氧化铝载体的负载型催化剂，记为 50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 0.8H_2O / Al_2O_3$ ，其比表面为 126 米²/克。

以 50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 0.8H_2O / Al_2O_3$ 为催化剂，按实例 1 所述方法进行异丁烷和丁烯的烷基化反应，反应原料、反应装置和催化剂用量同实例 1，反应条件和反应结果列于表 9 中。

表9

催化剂	50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 0.8H_2O / Al_2O_3$				
反应温度，℃	136.0				
反应压力，大气压	50.0				
烷烯摩尔比	48.0				
重量空速，小时 ⁻¹	2.51				
反应时间，小时	8	24	48	72	80
$C_4^=$ 转化率，重%	100	100	100	100	100
C_5^+ 收率 克/克已转化的 $C_4^=$	2.02	2.01	2.01	1.99	2.00
C_5^+ 产品分布，重%					
C_5	0.89	1.22	1.34	1.14	1.42
C_6	1.68	1.94	1.82	1.62	1.75
C_7	2.14	2.29	1.99	1.86	2.05
C_8	74.88	71.18	71.29	73.02	71.64
C_9^+	20.41	23.37	23.56	22.36	23.14
$C_8^=$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

实例7

按照本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

称取 14.2 克十二钨磷酸（组成及规格同实例 1），加入 50 毫升去离子水配成 $H_3PW_{12}O_{40}$ 水溶液。将 12.5 克（干基重）粗孔硅胶（比表面 418 米²/克，青岛海洋化工厂出品）放入抽滤瓶中，在 0.095 兆帕真空度和 75℃ 温度下处理 1.0 小时，降温至室温，在保持真空条件下用配好的 $H_3PW_{12}O_{40}$ 水溶液浸渍 1.5 小时，在 130℃ 真空干燥 1.5 小时，得到含 50 重% 50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 4.5H_2O / Al_2O_3$ 和 50 重% 氧化硅的负载型催化剂，记为 50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 4.5H_2O / SiO_2$ ，其比表面为 188 米²/克。

以 50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 4.5H_2O / SiO_2$ 为催化剂，按实例 1 所述方法进行异丁烷和丁烯的烷基化反应，反应原料、反应装置和催化剂用量同实例 1，反应条件和反应结果列于表 10 中。

表 10

催化剂	50% $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 4.5H_2O / SiO_2$					
反应温度, ℃	136.0					
反应压力, 大气压	50.0					
烷烯摩尔比	48.0					
重量空速, 小时 ⁻¹	2.51					
反应时间, 小时	8	24	36	48	72	80
C_4^- 转化率, 重%	100	100	100	100	100	100
C_5^+ 收率, 克 / 克已转化的 C_4^-	2.02	2.01	2.00	1.99	2.01	2.00
C_5^+ 产品分布, 重%						
C_5	1.78	1.19	1.21	1.02	0.51	0.64
C_6	8.14	8.11	6.21	5.20	3.96	4.12
C_7	6.24	5.04	4.74	4.56	3.69	3.49
C_8	64.57	64.63	66.42	67.08	68.41	69.31
C_9^+	19.27	21.03	21.42	22.14	23.43	22.44
C_8^-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

实例 8

按照本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

称取 14.6 克十二钼磷酸 ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 17H_2O$, 分析纯, 北京新华化学试剂厂出品), 加入 40 毫升去离子水配成 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 水溶液。将 12.5 克活性炭 (规格同实例 1), 放入抽滤瓶中, 在 0.095 兆帕真空度和 75°C 温度下处理 1.0 小时, 降温至室温, 在保持真空条件下用配好的 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 水溶液浸渍 1.5 小时, 在 170°C 真空干燥 6.0 小时, 得到含 50 重% $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ 和 50 重% 活性炭的催化剂, 记为 50% $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 2H_2O / 活性炭$, 其比表面为 421 米²/克。

以 50% $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 2H_2O / 活性炭$ 为催化剂, 按实例 1 所述方法进行异丁烷和丁烯的烷基化反应, 反应原料、反应装置和催化剂用量同实例 1, 反应条件和反应结果列于表 11 中。

表 11

催化剂	50% $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 2H_2O / 活性炭$				
反应温度, °C	136.0				
反应压力, 大气压	50.0				
烷烯摩尔比	47.6				
重量空速 小时 ⁻¹	2.50				
反应时间, 小时	8	24	36	48	58
C_4^- 转化率, 重%	100	100	100	100	100
C_5^+ 收率 克/克已转化的 C_4^-	1.99	1.98	1.97	1.96	1.97
C_5^+ 产品分布, 重%					
C_5	0.40	0.60	0.70	0.40	0.30
C_6	0.50	0.80	0.70	0.60	0.50
C_7	1.20	1.80	1.90	2.10	1.70
C_8	71.10	66.90	62.60	62.00	63.10
C_9^+	26.80	29.90	34.10	34.90	34.40
C_8^-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

对比例5

本对比例说明所用催化剂超出本发明限定的范围的情况。

按实例8的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。不同的只是所用催化剂为含50重% $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ 和50重% 活性炭的催化剂记为 $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 12H_2O /$ 活性炭。该催化剂的制备方法同实例8所用 $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 2H_2O /$ 活性炭催化剂的制备方法，只是最后的干燥温度为50℃ 干燥时间为2小时。异丁烷与丁烯的烷基化反应结果列于表12中。

对比例6

本对比例说明所用催化剂超出本发明限定的范围的情况。

按实例8的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。不同的只是所用催化剂为含50重% $H_3PMo_{12}O_{40}$ 和50重% 活性炭的催化剂记为 $H_3PMo_{12}O_{40} /$ 活性炭。该催化剂的制备方法同实例8所用 $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 2H_2O /$ 活性炭催化剂的制备方法，只是最后的干燥温度为350℃ 干燥时间为1小时。异丁烷与丁烯的烷基化反应结果列于表12中。

表 12

催化剂	$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ / 活性炭				$H_3PMo_{12}O_{40}$ / 活性炭			
反应温度, $^{\circ}C$	136.0				136.0			
反应压力, 大气压	50.0				50.0			
烷烯摩尔比	47.6				47.6			
重量空速, 小时 $^{-1}$	2.50				2.50			
反应时间, 小时	3	10	22	38	2	8	19	36
$C_4^=$ 转化率, 重%	100	91.1	79.2	64.8	100	90.2	78.7	63.1
C_5^+ 收率, 克/克已转化的 $C_4^=$	1.87	1.75	1.62	1.40	1.79	1.70	1.61	1.40
C_5^+ 产品分布, 重%								
C_5	1.64	1.52	1.42	1.02	1.54	1.41	1.33	1.22
C_6	1.81	1.74	1.68	1.50	1.79	1.67	1.45	1.27
C_7	3.36	3.11	2.82	2.72	4.21	3.48	2.78	2.66
C_8	67.24	65.18	61.40	55.70	66.92	62.84	58.44	51.44
C_9^+	17.17	19.24	20.62	23.14	16.84	18.29	19.90	24.19
$C_8^=$	8.78	9.21	12.06	15.92	8.70	12.31	16.10	19.22

实例 9

按照本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

称取 13.67 克十二钨硅酸 ($H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 15H_2O$, 分析纯, 上海试剂二厂出品), 加入 40 毫升去离子水配成 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 水溶液。将 12.5 克活性炭(规格同实例 1), 放入抽滤瓶中, 在 0.095 兆帕真空度和 70°C 温度下处理 1.0 小时, 降温至室温, 在保持真空条件下用配好的 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 水溶液浸渍 1.5 小时, 在 145°C 真空干燥 6.0 小时, 得到含 50 重% $H_4SiW_{12}O_{40}$

· 3H₂O和50重% 活性炭的催化剂, 记为50% H₄SiW₁₂O₄₀ · 3H₂O / 活性炭, 其比表面为434米²/克.

以50% H₄SiW₁₂O₄₀ · 3H₂O / 活性炭为催化剂, 按实例1所述方法进行异丁烷和丁烯的烷基化反应, 反应原料、反应装置和催化剂用量同实例1, 反应条件和反应结果列于表13中.

表13

催化剂	50% H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ · 3H ₂ O / 活性炭				
反应温度, ℃	136.0				
反应压力, 大气压	50.0				
烷烯摩尔比	45.6				
重量空速, 小时 ⁻¹	2.45				
反应时间, 小时	8	24	36	48	56
C ₄ ⁼ 转化率, 重%	100	100	100	100	100
C ₅ ⁺ 收率 克/克已转化的C ₄ ⁼	1.98	1.98	1.96	1.95	1.94
C ₅ ⁺ 产品分布, 重%					
C ₅	0.65	0.75	0.98	0.96	1.31
C ₆	0.80	0.69	0.96	1.12	1.56
C ₇	1.94	1.88	2.12	2.50	2.70
C ₈	67.63	63.78	59.38	57.17	54.56
C ₉ ⁺	28.98	32.90	36.56	38.25	39.87
C ₈ ⁼	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

实例10

本实例进一步说明本发明提供的方法的稳定性.

反应装置、反应原料、催化剂及其用量同实例1, 只是反应条件不同. 反应条件为反应温度136℃, 反应压力40大气压, 异丁烷与丁烯的摩

尔比为20, 重量空速为2.5小时⁻¹。丁烯转化率随反应时间的变化如图1所示。C₅⁺烷基化油收率随反应时间的变化如图2所示。

图1和2的结果表明本发明提供的方法的稳定性大大高于现有技术, 可长期稳定地运转, 具有很好的工业应用前景。

说 明 书 附 图

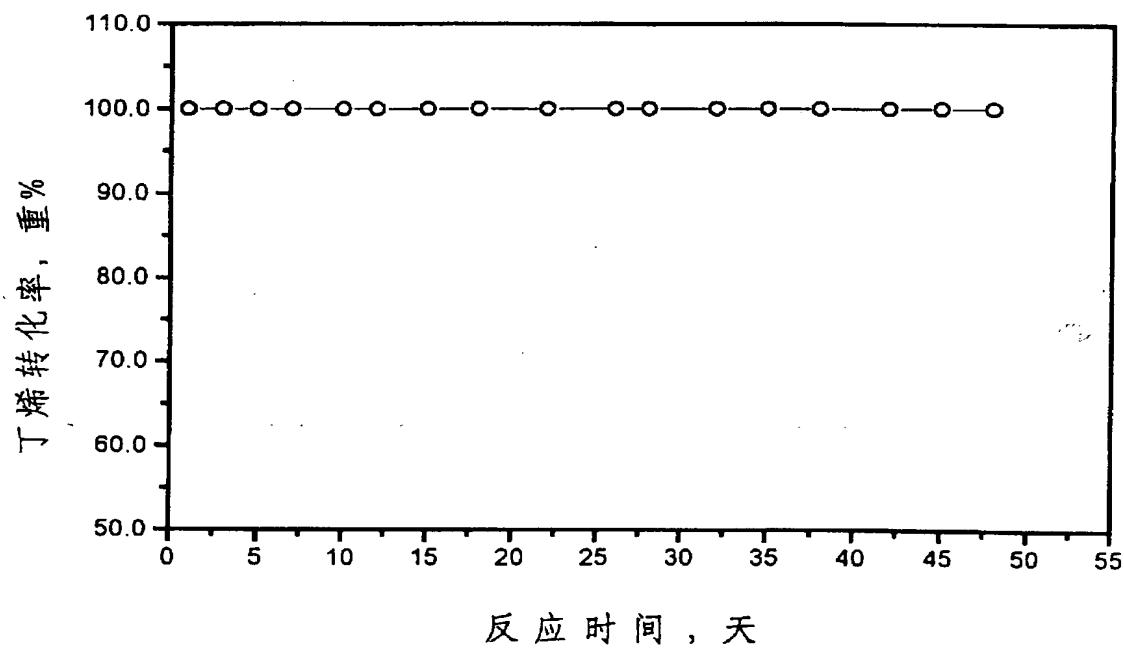


图 1

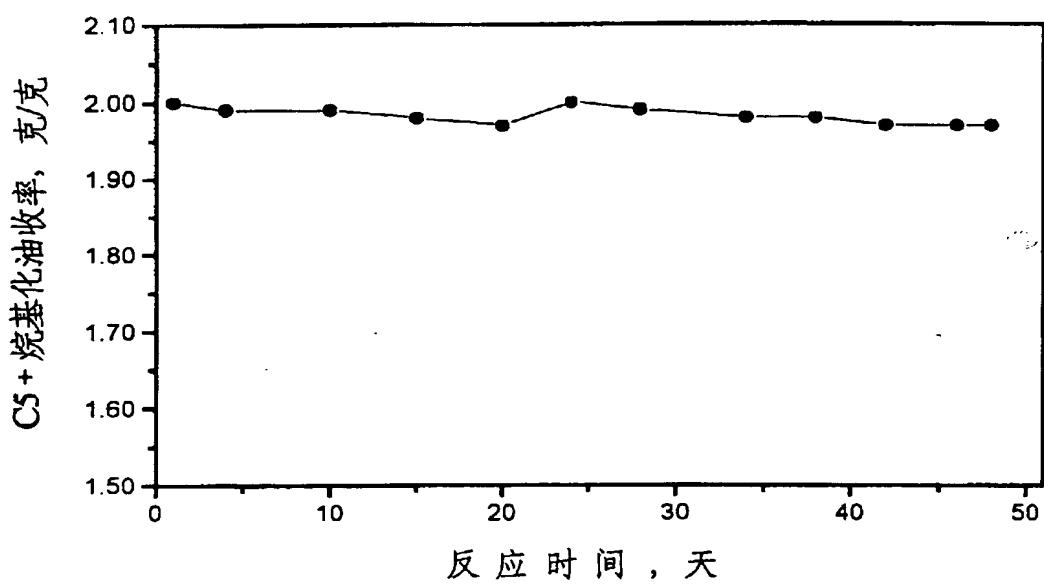


图 2

Abstract of CN1232814

The alkylation process is to make isoalkane and alkene contact with carried heteropoly acid catalyst with chemical expression of $H_kYW_mMo12-mO40.nH_2O$, where k is 3 or 4; Y is P, Si, Ge or As atom; m is 0-12 positive integer and n is any number of 0-10. The contact reaction is at the temperature between the critical temperature of isoalkane and 300 deg.c and the pressure not lower than the critical pressure of isoalkane. The process has high alkene converting rate and high yield of alkylated oil and can maintain stable activity of the catalyst.